

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 G03F 7/039, C08L 25/18, 33/14, H01L 21/027	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46640 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00547 (22) 国際出願日 2000年2月2日(02.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/28895 1999年2月5日(05.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 上谷保則(UETANI, Yasunori)[JP/JP] 〒561-0802 大阪府豊中市曾根東町2-10-2-231 Osaka, (JP) 金淵 明(KAMABUCHI, Akira)[JP/JP] 〒659-0015 兵庫県芦屋市楠町15-10-203 Hyogo, (JP) (74) 代理人 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.) 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 歐州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ヨーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION OF CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE

(54)発明の名称 化学增幅型ポジ型レジスト組成物

(57) Abstract

A positive resist composition of the chemical amplification type characterized by comprising: a resin which has units of hydroxystyrene, units of 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate, and units of a monomer having a group unstable to acids and which itself is insoluble or sparingly soluble in alkalis but becomes soluble in alkalis when the group unstable to acids is cleaved by the action of an acid; and an acid generator. This resist composition improves exposure latitude and resolution, while satisfactorily maintaining or retaining various properties such as sensitivity, heat resistance, film retention, applicability, and dry etching resistance. By using this composition, a fine resist pattern can be formed precisely.

(57)要約

ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解離した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供し、このレジスト組成物により、露光余裕度及び解像度が改良され、また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチング耐性などの諸性能も良好に保つことができるので、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロ伐キア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

化学増幅型ポジ型レジスト組成物

技術分野

5 本発明は、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

背景技術

10 近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっている。特に、フッ化クリプトン(KrF) 又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下、PEBと略すことがある）によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化せるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

15 20 化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ（ヒドロキシスチレン）系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解離する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解離する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間で

25 アセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロー-2-ピラニル、テトラヒドロー-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度

(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

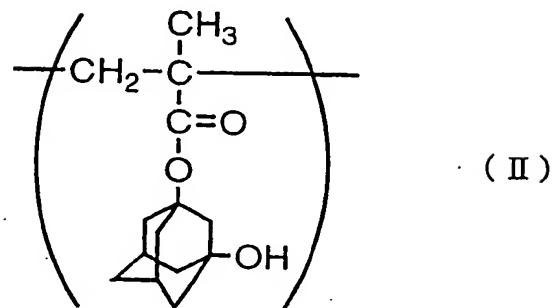
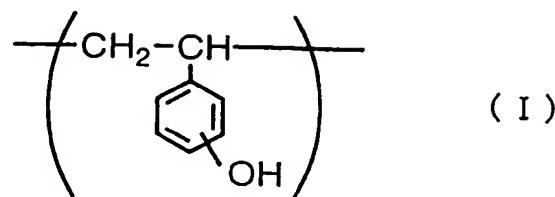
発明の開示

本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチル系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

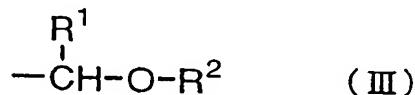
本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンのビニル基の二重結合が開いて形成される重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルのビニル基の二重結合が開いて形成される重合単位を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ次式(I)及び(II)で表すことができる。



式 (I) で示されるヒドロキシスチレンより形成される重合単位において、水酸基の位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンより形成される重合単位であるのが一般的である。

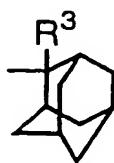
またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、
5 酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護する形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキカルボニル、次式 (III)

10



(式中、R¹ は炭素数1～4のアルキルを表し、R² は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹ とR² が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

15 で示されるアセタール系の基、次式 (IV)



(IV)

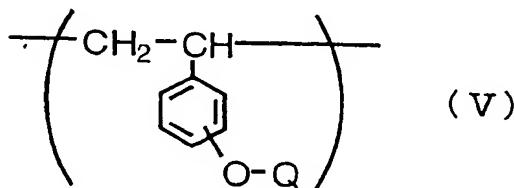
(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 4 のアルキルを表す)

で示される 2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

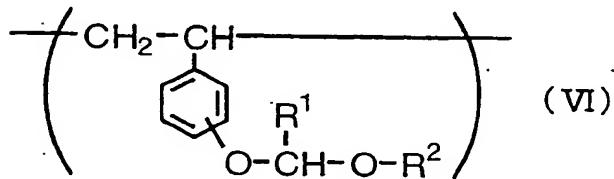
5 式(III) で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが含まれ、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルなどが例示される。

酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシル基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(III) で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシル基のいずれにも置換し得る。

KrF エキシマレーザー露光用レジストの場合、酸に不安定な基はヒドロキシスチレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシスチレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式 20 (V) で表すことができる。



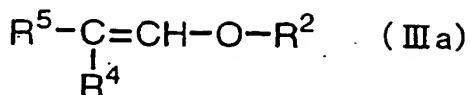
式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。



式中、R¹及びR²は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(III)又は式(VI)中のR¹が炭素数1～4のアルキルであり、R²が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの共重合体に、次式(IIIa)



(式中、R²は先に定義したとおりであり、R⁴及びR⁵は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0～3であるか、又はR⁵が水素であり、R²とR⁴が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)

で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシスチレン及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

ヒドロキシスチレン又はtert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び／又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸

化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素／第一鉄塩、過酸化ベンゾイル／ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。

原料モノマーにtert-ブトキシスチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の

5 溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を
加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体とすることができます。また、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体

10 を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

15

本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、
20 メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は合計で、樹脂の全重合単位のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位のモル比で、通常9
25 9：1～80：20の範囲、好ましくは95：5～85：15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常樹脂の全重合単位のうち50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

なお、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシスチレン単位の水酸基とともに、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。

次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、
4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネット、
4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネット、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネット、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネー
ト、
4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホ
5 ネート、
4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネー
ト、
4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネ
ート、
10 p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタ
ンスルホネート、
4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスル
ホネート、
15 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフエ
ート、
4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ
ネート、
1 - (2-ナフトイルメチル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネー
20 ト、
1 - (2-ナフトイルメチル) チオラニウム トリフルオロメタンスルホネー
ト、
4-ヒドロキシー-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチ
モネート、
25 4-ヒドロキシー-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンス
ルホネート、
2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、
2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、
2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

2 - (4-クロロフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
2 - (4-メトキシフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
5 2 - (4-メトキシ-1-ナフチル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
2 - (ベンゾ[d] [1, 3] ジオキソラン-5-イル) - 4, 6-ビス(ト
リクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、
2 - (4-メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
10 5-トリアジン、
2 - (3, 4, 5-トリメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチ
ル) - 1, 3, 5-トリアジン、
2 - (3, 4-ジメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
15 2 - (2, 4-ジメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
2 - (2-メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
2 - (4-ブロキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
20 5-トリアジン、
2 - (4-ベンチルオキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート (通称ベン
ゾイントシレート)、
25 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホ
ネート (通称 α -メチロールベンゾイントシレート)、
1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスマタンスルホネート、
2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

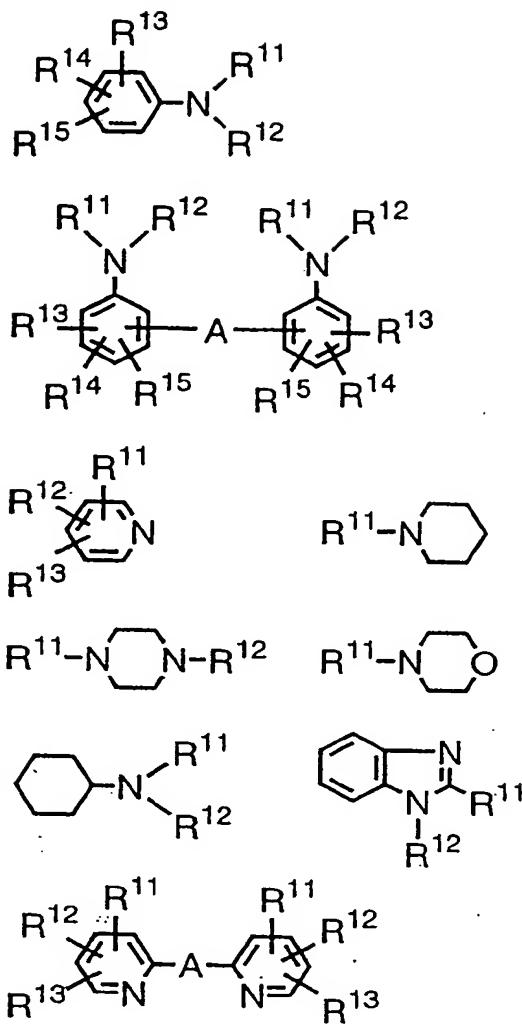
4-ニトロペンジル p-トルエンスルホネート、
ジフェニル ジスルホン、
ジ-p-トリル ジスルホン、
ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

5 ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、
ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、
ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、
ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、

10 (ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、
N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-

15 ジカルボキシイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフトルイミド、
N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフトルイミドなど。

また、一般に化学增幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をケンチャーハとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、特に含窒素塩基性有機化合物をケンチャーハとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。



式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、 A はアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 R^{11} ～ R^{15} で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数 1～6 程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数 5～10 程度であることができ、そしてアリールは、炭素数 6～10 程度であることができる。また、 A で表されるアルキレンは、炭素数 1～6 程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平 9-208864 号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を 80 ~ 99.8 重量%、酸発生剤を 0.1 ~ 20 重量% の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10 重量% 以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンドルコートなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンのようケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理 (PEB) を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド (通称コリン) の水溶液が用いられることが多い。

25

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す % 及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量 (M_w) 及び

多分散度 (M_w/M_n) は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

合成例 1： ヒドロキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチル共重合体の部分 1-エトキシエチル化物の製造

(1) tert-ブトキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチル共重合体の製造

500 ml の四つ口フラスコに 4-tert-ブトキシスチレン 120 g (0.68 モル) 、メタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチル 16.74 g (0.08 モル) 、及び 2-プロパノール 273.49 g を入れ、窒素雰囲気下に 75 °C まで加熱した。別途、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 10.45 g を 2-プロパノール 27.35 g に溶解した溶液を用意し、これを前記の 75 °C に保持されたモノマー溶液に 30 分かけて滴下した。そのまま 23 時間攪拌を続けた後、さらに昇温して 8 時間還流した。室温に冷却した後、メタノール 2,688.2 g とイオン交換水 1,344.1 g の混合液を攪拌しながら、そこへ上記の反応マスを加えた。そのまま 3 時間攪拌した後、濾過して白色固体を得た。これを減圧乾燥して、4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチルの共重合体 134.6 g を得た。

20 (2) ヒドロキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチル共重合体の製造

1 リットルの四つ口フラスコに、上記(1) で得た 4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸 3-ヒドロキシー 1-アダマンチルの共重合体 120 g 及び 2-プロパノール 360 g を加えて溶解し、75 °C に昇温した。この溶液に、36 % 塩酸 20.77 g と 2-プロパノール 20.77 g の混合溶液を滴下した。引き続き同温度で 3 時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスをアセトン 120 g とイオン交換水 1,200 g の混合溶液に加えて、析出した固体を濾取した。この固体を 300 g のアセトンに溶解し、この溶液を 3,600 g のイオン交換水に加えて析出した固体を濾取し、アセトンへの溶解からイオン交

換水への添加による析出固体の濾取までの操作を合計2回繰り返した。こうして得られた固体を減圧乾燥することにより、先の共重合体におけるtert-ブトキシ基が加水分解で水酸基になった形の、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチルの共重合体86.7gを得た。この共重合体の重量平均分子量は9,800、多分散度は2.19であった。また、¹³C-NMRの結果から、4-ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチルの重合単位のモル比率は90.1:9.9であった。

(3) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化

1リットルのナス型フラスコに、上記(2)で得た4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチルの共重合体35g(4-ヒドロキシスチレン単位0.24モルとメタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチル単位0.03モルからなる)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gを入れて溶解した。この溶液を、温度60°C、圧力10Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が249.03gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水した。次に、窒素置換された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、p-トルエンスルホン酸一水和物4mg(0.02ミリモル)を加えた後、エチルビニルエーテル8.18g(0.11モル)を滴下し、さらに25°Cで3時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水60mlを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水60mlを加えての攪拌及び分液を5回繰り返した後、有機層を減圧蒸留し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて脱水した。得られた樹脂溶液の固体分濃度は29.7%であり、また、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の数の割合は40.8%であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシー-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂Aとする。

合成例 2： ヒドロキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分 1-エトキシエチル化物の製造

合成例 1 の(3) の操作を繰り返すが、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸 5 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した溶液を減圧蒸留した後の溶液量が 178.63 g となるようにし、エチルビニルエーテルの仕込み量を 4.27 g (0.06 モル) とした。得られた樹脂溶液は固体分濃度 21.5 % であり、また、この樹脂を ¹H-NMR で分析したところ、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキシ基の数の割合は 15.0 % であった。この樹脂を樹脂 B とする。

合成例 3： ポリヒドロキシスチレンの部分 1-エトキシエチル化物の製造

1 リットルのナス型フラスコに、日本曹達（株）製のポリ (p-ヒドロキシスチレン) (商品名 "VP-15000") 40 g (p-ヒドロキシスチレン単位として 15 333 ミリモル) 及び p-トルエンスルホン酸一水和物 4.7 mg (0.25 ミリモル) を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 720 g に溶解した。この溶液を、温度 60 °C、圧力 10 Torr 以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337 g であった。窒素置換された 500 ml の四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル 12.0 g (166 ミリモル) を滴下した後、25 °C で 5 時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 62.3 g 及びメチルイソブチルケトン 320 g を加え、さらにイオン交換水 240 ml を加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度 240 ml のイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の水酸基が部分的に 1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を ¹H-

NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂Cとする。

実施例及び比較例

5 実施例1では樹脂Aを用い、実施例2では樹脂Aと樹脂Bを固形分換算で1：1に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂Cを用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

10	樹脂（固型分）	10 部
	酸発生剤：ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアソ+メタン	0.4 部
	[みどり化学(株)製の“DAM-301”]	
	クエンチャー：ジシクロヘキシルメチルアミン	0.015 部
	溶剤：ブロビレンク・リコールモノメチルエーテルアセテート	50 部
15	溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。	

ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピンドルコートし、次に90℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリペークを行って、厚さ0.72μmのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェバーに、KRFエキシマステッパー[(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55]を用い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表1に示した。

膜抜け感度：1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これをEthとする。

実効感度：0.25μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光

量で表示した。これを E_o とする。

露光余裕度： E_o/E_{th} の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついてもほぼ一定のパターン寸法を
5 与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

表 1

10

例 No.	樹 脂	感 度		露光余裕度	解像度 (μm)
		E_{th}	E_o		
15	実施例 1 A	15	41	2.7	0.16
	〃 2 A/B=1/1(重量比)	14	29	2.1	0.20
	比較例 C	15	29	1.9	0.22

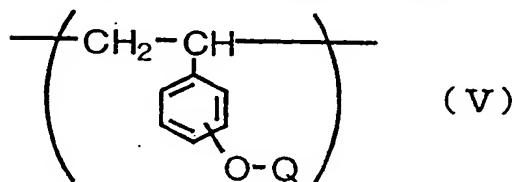
20

本発明によりポリ(ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル)系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッティング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。
25

請求の範囲

1. ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解離した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

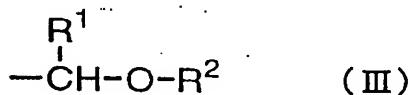
5 2. 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)

10 で示される請求項1記載の組成物。

3. 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブロキシカルボニル又は式(I
II)



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキルを表し、R²は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になっ

15 てトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

で示される請求項2記載の組成物。

4. 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹が炭素数1～4のアルキルであり、R²が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

20 5. ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とが、99:1～80:20の範囲のモル比で存在する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
7. 組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80～99.8重量%及び酸発生剤を0.1～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。
- 5 8. さらに、含窒素塩基性有機化合物をケンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co.,Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Abstract, Claim 17. & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A	1-6
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem.Ind.,Ltd.), 13 August, 1997 (13.08.97), Abstract, Claim & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-7
Y	JP, 11-30865, A (JSR Corporation), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029] (Family: none)	1-6, 7
Y	JP, 8-101508, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims (Family: none)	1-6
	JP, 11-109632, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99),	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2000 (01.05.00)Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	Claims (Family: none)	1 - 7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPOO/00547

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1' G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1' G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	U.S. 5 851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.) 22 Dec. 1998 (22. 12. 98), Abstract, Claim 17. & J.P. 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A	1-6
Y	E.P. 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) 13 Aug. 1997 (13. 08. 97), Abstract, Claim & J.P. 10-53621, A & U.S., 6033826, A	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

山鹿 勇次郎

印

2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	&KR, 98003842, A & SG, 63683, A JP, 11-30865, A (ジェイエスアール株式会社), 2. 2月. 1999 (02. 02. 99), 【特許請求の範囲】，【0027】～【0029】 (ファミリーなし)	1-6, 7
Y	JP, 8-101508, A (日本ゼオン株式会社), 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6
P, Y	JP, 11-109632, A (ダイセル化学工業株式会社), 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-7



US006627381B1

(12) United States Patent
Uetani et al.(10) Patent No.: US 6,627,381 B1
(45) Date of Patent: Sep. 30, 2003(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE
POSITIVE RESIST COMPOSITION

(75) Inventors: Yasunori Uetani, Toyonaka (JP); Akira Kamabuchi, Ashiya (JP)

(73) Assignee: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka (JP)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: 09/890,803

(22) PCT Filed: Feb. 2, 2000

(86) PCT No.: PCT/JP00/00547

§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: Oct. 25, 2001

(87) PCT Pub. No.: WO00/46640

PCT Pub. Date: Aug. 10, 2000

(51) Int. Cl.⁷ G03F 7/004

(52) U.S. Cl. 430/270.1

(58) Field of Search 430/270.1

(56) References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,851,727 A 12/1998 Choi et al.
6,506,534 B1 * 1/2003 Nozaki et al. 430/270.1

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP	A789279	8/1997
JP	A8101508	4/1996
JP	A1130865	2/1999
JP	A11109632	4/1999
JP	2002-23370 A *	1/2002 G03F7/039

OTHER PUBLICATIONS

English language machine translation of JP-2002-23370.*

* cited by examiner

Primary Examiner—Janet Baxter

Assistant Examiner—Amanda C. Walke

(74) Attorney, Agent, or Firm—Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP

(57) ABSTRACT

A chemical amplification type positive resist composition comprising: a resin which has a hydroxystyrene-based polymerization unit, a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization unit and a polymerization unit having a group unstable toward an acid, and, though insoluble or hardly soluble in an alkali in itself, becomes alkali-soluble after the acid-unstable group has been cleaved by the action of an acid; and an acid generating agent is provided. This resist composition is improved in exposure latitude and resolution. Moreover, such properties as sensitivity, heat resistance, the ratio of residual thickness, coatability, and dry etching resistance are also maintained good. Thus, through the use of this composition, a fine resist pattern can be formed with high precision.

8 Claims, No Drawings

CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a resist composition suitable for lithography by the action of such high-energy rays as far ultraviolet rays (including excimer laser and others), electron beam, X-ray or other rays.

BACKGROUND TECHNOLOGY

With an increasing demand for higher integration of integrated circuits in recent years, formation of submicron patterns has been required. Particularly, since lithography with the use of krypton fluoride (KrF) excimer laser or argon fluoride (ArF) excimer laser makes the production of integrated circuits of 64 M DRAM to 1 G DRAM possible, the lithographic process is drawing attention. As a resist suitable for the above-mentioned excimer laser lithographic process, so-called a chemical amplification type resist utilizing an acid catalyst and the chemical amplification effect has been increasingly adopted. In the chemical amplification type resist, an acid generated from an acid generating agent at areas irradiated with a ray is diffused in the following heat treatment (post exposure bake: hereinafter sometimes abbreviated as PEB) and a reaction catalyzed by this acid changes the solubility of the exposed areas in an alkaline developer, providing positive or negative patterns.

For a positive resist of the chemical amplification type, particularly a positive resist for KrF excimer laser lithography, a poly(hydroxystyrene) resin with part of its phenolic hydroxyl group protected by a group which undergoes cleavage by the action of an acid is employed, in many cases in combination with an acid generating agent. As the group which undergoes cleavage by the action of an acid, from the viewpoints of resolution, sensitivity, and others, those forming acetal-type bonds with oxygen atoms derived from phenolic hydroxyl groups, such as resins having a structure in which tetrahydro-2-pyranyl, tetrahydro-2-furyl, or 1-ethoxyethyl is bound to an oxygen atom, are arousing interest. However, even the use of such resins has been faced with limitations in improvement in resolution.

Moreover, in the formation of a pattern by photolithography, generally, variations in exposure dose are liable to lead to variations in the finished dimensions of the resulting resist pattern, indicating its small exposure latitude (also referred to as exposure margin). As described above, resist compositions conventionally known in the art have limits in resolution, sensitivity, exposure capacity, and others. Furthermore, since the manufacture of integrated circuits involves dry etching through a resist pattern formed by photolithography as a mask, the resist employed therefor is also required to have heat resistance and dry etching resistance.

DISCLOSURE OF INVENTION

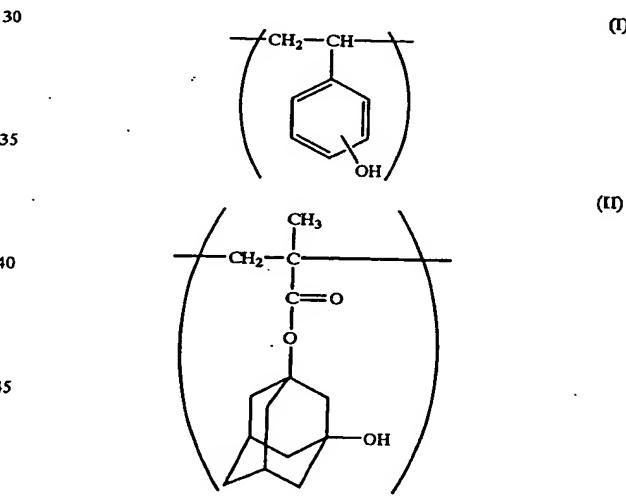
The object of the present invention is to provide a chemical amplification type positive resist composition excellent in such properties as sensitivity, resolution, heat resistance, the ratio of residual thickness, coatability, exposure latitude, dry etching resistance, and others, particularly one that is further improved in resolution and exposure latitude.

The inventors of the present invention made intensive studies to achieve the above-mentioned object and have

found that the use of a hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer as a resin component for the chemical amplification type positive resist provides excellent performance. The present invention was accomplished based on this finding.

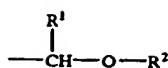
Accordingly, the present invention provides a chemical amplification type positive resist composition containing: a resin which has a hydroxystyrene-based polymerization unit, a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization unit, and a polymerization unit having a group unstable toward an acid, and, though insoluble or hardly soluble in an alkali in itself, becomes alkali-soluble after the acid-unstable group described above has been cleaved by the action of an acid; and an acid generating agent.

Although the resin component which is a main constituent of the resist composition of the present invention is insoluble or hardly soluble in an alkali in itself, it is rendered alkali-soluble through a reaction by the action of an acid, and has a polymerization unit resulting from the opening of the double bond of the vinyl group of hydroxystyrene, and a polymerization unit which results from the opening of the double bond of the vinyl group of 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate, as essential constituents. These polymerization units can be represented by the following formulae (I) and (II), respectively.

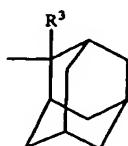


In the polymerization unit formed from hydroxystyrene shown by the formula (I), the position of the hydroxyl group is not particularly restricted, but the polymerization unit is generally one that is formed from p-hydroxystyrene.

Moreover, this resin is insoluble or hardly soluble in an alkali in itself. However, for becoming alkali-soluble through a chemical reaction by the action of an acid, it comprises a polymerization unit having a group unstable toward an acid. Usually, the group unstable toward an acid has been introduced to the resin so as to protect such an alkali-soluble group as hydroxyl group and carboxyl group. Concrete examples of such acid-unstable group for protecting an alkali-soluble group include tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, an acetal-type group of the following formula (III):



wherein, R¹ represents for an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, R² represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl group having 5 to 7 carbon atoms, or R¹ and R² together form a trimethylene or tetramethylene chain, and a 2-alkyl-2-adamantyl represented by the following formula (IV):

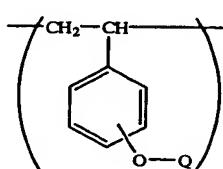


wherein, R³ represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. These groups each substitutes for the hydrogen atom of the hydroxyl or carboxyl group.

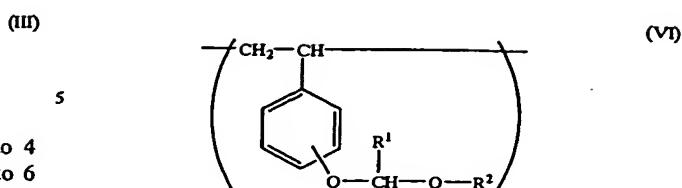
Those suitable as the acetal-type group represented by the formula (III) include tetrahydro-2-furyl, tetrahydro-2-pyranyl, 1-ethoxyethyl, 1-isopropoxymethyl, 1-isobutoxyethyl, 1-ethoxypropyl, 1-ethoxy-2-methylpropyl, and 1-cyclohexyloxyethyl. Of these, 1-ethoxyethyl, 1-isobutoxyethyl, 1-isopropoxymethyl, 1-ethoxypropyl, and others are preferred. Moreover, examples of suitable 2-alkyl-2-adamantyl groups represented by the formula (IV) are 2-methyl-2-adamantyl and 2-ethyl-2-adamantyl.

Among the groups unstable toward an acid enumerated above, tert-butoxycarbonyl usually substitutes for hydroxyl group and a 2-alkyl-2-adamantyl group represented by the formula (IV) usually substitutes for carboxyl group. Other tert-butyl and acetal-type groups represented by the formula (III) can substitute for both hydroxyl group and carboxyl group.

In the case of a resist for KrF excimer laser exposure, the group unstable toward an acid is generally such as to protect the hydroxyl group of a hydroxystyrene unit. A unit in which the acid-unstable group is bound to the hydroxyl group of a hydroxystyrene unit can be represented by the following formula (V):



In the formula, Q represents the acid-unstable group. Tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, acetal-type groups represented by the formula (III) shown above, and the like are mentioned as concrete examples of Q in this formula. Among these, the acetal-type groups represented by the above-shown formula (III) are preferred. Its preferred embodiment as a polymerization unit can be represented by the following formula

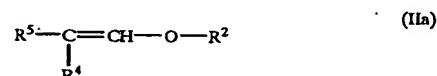


wherein, R^1 and R^2 have the same meanings as defined in the formula (III). A particularly preferred is the case where R^1 in the formula (III) or (VI) is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms and R^2 is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl having 5 to 7 carbon atoms.

15 *at least one* of a cycloalkyl having 3 to 7 carbon atoms.

The resin having a hydroxystyrene-based polymerization unit, a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization unit, and such a polymerization unit having a group unstable toward an acid as was described above can be produced, for example, in the following manner. Firstly, in the case where *tert*-butyl serves as the acid-unstable group and substitutes for the hydroxyl group of hydroxystyrene, the resin can be produced by, after *tert*-butoxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate have been copolymerized in a conventional manner, hydrolyzing the resulting copolymer to an appropriate degree thereby to convert part of the *tert*-butoxy group to hydroxyl group. Moreover, when the group unstable toward an acid is *tert*-butoxycarbonyl and substitutes for the hydroxyl group of hydroxystyrene, the resin can be produced by allowing the copolymer of hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate to react with di-*tert*-butyl dicarbonate.

Secondly, in the case where the group unstable toward an acid is an acetal-type group of the formula (III) and substitutes for the hydroxyl group of hydroxystyrene, the resin can be produced by allowing the copolymer of hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate to react with an unsaturated ether compound represented by the following formula (IIIa):



45 wherein, R^2 has the same meaning as defined above; R^4 and R^5 each independently represents hydrogen or an alkyl group with the proviso that the number of carbon atoms in total is from 0 to 3 or R^5 represents hydrogen; and R^2 and R^4 together form a trimethylene or tetramethylene chain.

50 On the other hand, in the case where the group which is
unstable toward an acid is tert-butyl, an acetal type group
represented by the formula (III), or a 2-alkyl-2-adamantyl
group represented by the formula (IV) and substitutes for
55 carboxyl group, usually, the resin can be produced by
copolymerizing an unsaturated compound constituting a
carboxylate with any of these groups, with hydroxystyrene
and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate. As the unsatu-
ated compound constituting a carboxylate with a group
unstable toward an acid, there are exemplified unsaturated
60 aliphatic carboxylates such as acrylates and methacrylates
and unsaturated alicyclic carboxylates such as norbornene
carboxylate, tricyclodecene carboxylate, and tetracyclo-
decene carboxylate.

Copolymerization of hydroxystyrene or tert-
65 butoxystyrene with 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate,
and, if required, a monomer having a group unstable toward
an acid and/or other monomers can be effected in accordance

with a conventional manner. For example, a method comprising dissolving monomers as starting materials in an appropriate solvent, adding a polymerization initiator thereto to cause a polymerization reaction, and keeping the reaction proceeding while heating or removing heat therefrom can be adopted. As the reaction solvent, there can be employed an alcohol such as methanol, ethanol, 2-propanol, and tert-butanol, an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, and xylene, or an ether such as tetrahydrofuran and 1,4-dioxane. Moreover, as the polymerization initiator, there can be used an azo compound such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile) and dimethyl2,2'-azobis(2-methylpropionate), a peroxide such as benzoyl peroxide and tert-butyl peroxide, a redox catalyst such as hydrogen peroxide/ferrous salt and benzoyl peroxide/dimethylaniline, or a metal alkyl compound such as butyllithium and triethylaluminium.

In the case where tert-butoxystyrene is employed as a starting material monomer, the copolymer is dissolved in a hydrophilic solvent and heated under acidic conditions, whereby the tert-butoxy group contained therein is hydrolyzed to be converted to a hydroxyl group and the copolymer becomes a hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer. Moreover, when introducing a group which is unstable toward an acid to the hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer, following such a procedure as to accord to an ordinary protective group-introducing reaction will be sufficient. For example, in the case where an acetal-type group expressed by the formula (III) shown above is introduced, part of the hydroxyl group in the copolymer can be converted to an acetal-type group represented by the formula (III) by dissolving the copolymer as a starting material in a solvent and allowing it to react with an unsaturated ether compound represented by the formula (IIIa) in the presence of an acidic catalyst. As the acidic catalyst employed in this reaction, inorganic acids such as hydrochloric acid and sulfuric acid and organic acids such as p-toluenesulfonic acid and camphorsulfonic acid are available.

As to the resin component which constitutes the positive resin composition of the present invention, hydroxystyrene-based polymerization unit, 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization unit, and polymerization unit having a group unstable toward an acid as were described above are essential. Further, it may contain other polymerization units, such as styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, and methyl acrylate. Further, for improving the transparency, it may be partially hydrogenated, or an alkyl group, an alkoxy group, or the like may be introduced to the phenol ring with the proviso the resin composition remains alkali-soluble. However, that the hydroxystyrene-based polymerization units and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate polymerization units account for, in total, 50 mol % or more of the all polymerization units of the resin will be advantageous. The ratio of these polymerization units is, in terms of the molar ratio of hydroxystyrene unit: 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate unit, usually in the range of from 99:1 to 80:20, preferably in the range of from 95:5 to 85:15. Moreover, the polymerization units having a group unstable toward an acid usually account for 50 mol % or less of all the polymerization units of the resin, preferably not less than 10 mol % nor more than 45 mol %.

Incidentally, in the case where the hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer is reacted with a compound which is for introducing an acid-unstable group, such as di-tert-butyl dicarbonate or an unsaturated ether compound represented by the above-shown formula

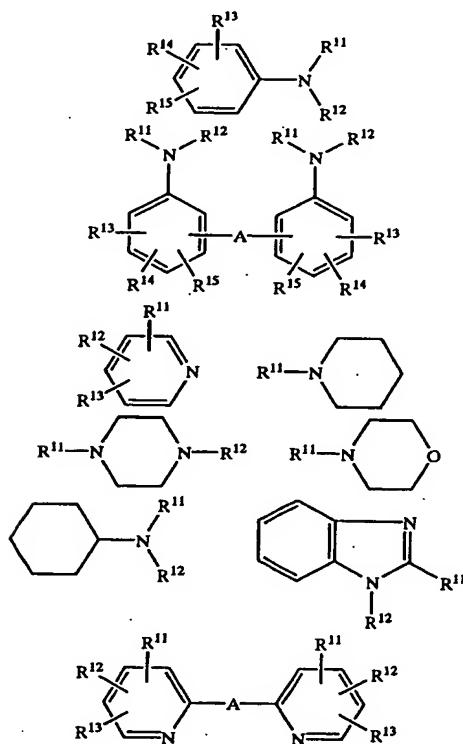
(IIIa), a protective group may be introduced not only to the hydroxyl group of the hydroxystyrene unit but also to the hydroxyl group of the 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate unit. In the case of the presence of such a unit in which the hydroxyl group of 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate is protected by a group unstable toward an acid, considering it to be categorized as a polymerization unit having an unstable group is rational.

Next, the acid generating agent which is the other constituent of the positive resist composition generates an acid upon decomposition caused by allowing a ray exemplified by light or electron beam to act on the substance itself or a resist composition containing this substance. The acid generated from the acid generating agent acts on the above-described resin, resulting in the cleavage of the acid-unstable group existing in this resin. Examples of such acid generating agent include onium salt compounds, s-triazine type organic halogen compounds, sulfonic compounds, and sulfonates. To be concrete, the following compounds are exemplified as the acid generating agent.

Diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate, 4-methoxyphenylphenyliodonium hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenylphenyliodonium trifluoromethanesulfonate, bis(4-tert-butylphenyl)iodonium tetrafluoroborate, bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate, bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluoroantimonate, bis(4-tert-butylphenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate, triphenylsulfonium hexafluorophosphate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, 4-methylphenyldiphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate, 4-methylphenyldiphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate, 4-methoxyphenyldiphenylsulfonium hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, p-tolylidiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, 2,4,6-trimethylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, 4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthoylmethyl)thiolanium hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthoylmethyl)thiolanium trifluoromethanesulfonate, 4-hydroxy-1-naphthylidimethylsulfonium hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthylidimethylsulfonium trifluoromethanesulfonate, 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(benzo[d][1,3]dioxolan-5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4,5-trimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-pentyloxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 1-benzoyl-1-phenylmethyl p-toluenesulfonate (what is called

benzointosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl p-toluenesulfonate (what is called α -methylolbenzointosylate), 1,2,3-benzenetolyl trismethanesulfonate, 2,6-dinitrobenzyl p-toluenesulfonate, 2-nitrobenzyl p-toluenesulfonate, 4-nitrobenzyl p-toluenesulfonate, diphenyl disulfone, di-p-tolyl disulfone, bis(phenylsulfonyl)diazomethane, bis(4-chlorophenylsulfonyl)diazomethane, bis(p-tolylsulfonyl)diazomethane, bis(4-tert-butylphenylsulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, (benzoyl)(phenylsulfonyl)diazomethane, N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethylsulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-5-norbornene-2,3-dicarboxy imide, N-(trifluoromethylsulfonyloxy)naphthalimide, and N-(10-camphorsulfonyloxy)naphthalimide.

Moreover, generally in the chemical amplification type positive resist, it has been known that the addition of an organic basic compound as a quencher improves the degree of deterioration in performance due to the deactivation resulting from standing after exposure to light. It is preferred that, also in the present invention, an organic basic compound, particularly a nitrogen-containing basic organic compound is blended therewith as a quencher. Concrete examples of such nitrogen-containing basic organic compound include amines represented by the following respective formulae.



wherein, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, and R¹⁵ each independently represents hydrogen, or an alkyl, cycloalkyl, aryl or alkoxy group which may be substituted by a hydroxyl group, and A represents an alkylene, carbonyl, or imino group. In the formulae, the alkyl and alkoxy groups represented by R¹¹ to R¹⁵ each may have about 1 to 6 carbon atoms, and the

cycloalkyl group may have about 5 to 10 carbon atoms, and the aryl group may have about 6 to 10 carbon atoms. Moreover, the alkylene group denoted by A may have about 1 to 6 carbon atoms and may be a straight or branched chain. Furthermore, the hindered amine compound having a hindered piperidine skeleton, disclosed in Japanese Patent Application No. 9-208864 which is the application previously filed by the applicants of the present invention, also can serve as the quencher.

The resist composition of the present invention is preferred to contain, based on the total solid content, 80 to 99.8% by weight of the resin component and 0.1 to 20% by weight of the acid generating agent. In the case where a nitrogen-containing basic organic compound is incorporated therein as a quencher, it is preferably used in an amount of, based on the total solid content in the resin composition, 10% by weight or less. This composition may contain, if necessary, a variety of additives such as sensitizers, dissolution inhibitors, other resins, surfactants, stabilizers, and dyes in small amounts.

This resist composition is usually in the form of a resist solution in which the above-mentioned components are dissolved in a solvent, and coated on a substrate such as a silicone wafer by a conventional manner such as spin coating. The solvent to be employed need only be capable of dissolving each component, have an appropriate drying rate, and be able to provide a uniform and smooth coat after it has been evaporated off. Such a solvent as is commonly employed in the art can be used. For example, there are mentioned glycol ether esters, such as ethyl cellosolve acetate, methyl cellosolve acetate, and propylene glycol monomethyl ether acetate, esters such as ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate, and ethyl pyruvate, ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, and cyclohexanone, cyclic esters such as γ -butyrolactone, and alcohols such as 3-methoxy-1-butanol. These solvents can be used either singly or as a combination of two or more.

The resist film coated and dried on the substrate is exposed to light for patterning. Thereafter, after heat treatment (PEB) for accelerating a protective group-eliminating reaction has been conducted, it is developed with an alkaline developer. Although the alkaline developer employed here can be any of a variety of alkaline aqueous solutions that are used in the art, generally, an aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide or (2-hydroxyethyl)trimethyl ammonium hydroxide (so-called choline) is in many cases employed.

EXAMPLES

Hereinafter, the present invention will be described more concretely with reference to examples, but these should by no means be construed as defining the scope of the present invention. In the examples, "%" and the term "part(s)" used to express the content or the amount of substance used are based on weight unless stated otherwise. Moreover, the weight average molecular weight (Mw) and the degree of polydispersity (Mw/Mn) are values measured by gel permeation chromatography with polystyrene as a standard material.

SYNTHESIS EXAMPLE 1

Production of a Partially 1-ethoxyethylated hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Methacrylate Copolymer

(1) Production of tert-butoxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer

120 g (0.68 mol) of 4-tert-butoxystyrene, 16.74 g (0.08 mol) of 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate, and 273.49 g of 2-propanol were charged to a 500 ml four-neck flask and heated up to 75° C. in an atmosphere of nitrogen. Separately, a solution in which 10.45 g of dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) was dissolved in 27.35 g of 2-propanol, was prepared and added to the above-described monomer solution kept at 75° C. dropwise over 30 minutes. The resulting mixture was kept stirred for 23 hours, further heated, and refluxed for 8 hours. After cooled down to room temperatures, the reaction mixture was added to a mixture constituted of 2,688.2 g of methanol and 1,344.1 g of ion exchange water while stirring the latter. The reaction mixture was kept stirred for 3 hours and then filtrated to provide a white solid. The solid was dried under reduced pressure to give 134.6 g of the copolymer of 4-tert-butoxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate.

(2) Production of hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer

120 g of the copolymer of 4-tert-butoxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate obtained in (1) described above and 360 g of 2-propanol were charged to a 1 liter four-neck flask, dissolved, and heated up to 75° C. To the solution was added a mixed solution of 20.77 g of 36% hydrochloric acid and 20.77 g of 2-propanol dropwise. Thereafter, the resulting solution was refluxed at the same temperature over 3 hours for hydrolysis and then cooled down to room temperatures. This reaction product was added to a mixed solution of 120 g of acetone and 1,200 g of ion exchange water, and a solid precipitated therefrom was collected by filtration. The solid was dissolved in 300 g of acetone, and the resulting solution was added to 3,600 g of ion exchange water. A solid thus precipitated was collected by filtration. The sequence of operations from the dissolution in acetone to the collection of precipitated solid through addition into ion exchange water was repeated two times in total. By drying the solid thus obtained under reduced pressure, 86.7 g of the copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate was obtained, in which the tert-butoxy group in the former copolymer had been converted to a hydroxyl group through hydrolysis. The weight average molecular weight of this copolymer is 9,800 and its degree of polydispersity was 2.19. Moreover, examination by ¹³C-NMR revealed that the molar ratio of the 4-hydroxystyrene polymerization unit to the 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate polymerization unit was 90.1:9.9.

(3) Partial 1-ethoxyethylation of hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate copolymer

35 g of the copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate obtained in (2) above (constituted of 0.24 mol of 4-hydroxystyrene unit and 0.03 mol of 3-hydroxy-1-adamantyl-methacrylate unit) and 720 g of propylene glycol monomethyl ether acetate were charged to a 1 liter eggplant-shape flask and dissolved. For azeotropic dehydration, the resulting solution was distilled under reduced pressure under conditions of a temperature of 60° C. and a pressure of not higher than 10 Torr until its quantity after distillation became 249.03 g. Secondly, this solution was transferred to a 500 ml four-neck flask which had been nitrogen gas-exchanged. After 4 mg (0.02 mmol) of

p-toluenesulfonic monohydrate had been added thereto, 8.18 g (0.11 mol) of ethyl vinyl ether was added dropwise, and the resulting mixture was reacted at 25° C. for 3 hours. 60 ml of ion exchange water was added to this reaction solution and stirred. After allowed to stand still, its organic layer part was taken out. Further, after the sequence of stirring following the addition of 60 ml of ion exchange water and liquid separation had been repeated five times, the organic layer was distilled under reduced pressure and subjected to azeotropy with propylene glycol monomethyl ether acetate for dehydration. The solid concentration of the resin solution thus obtained was 29.7%. Moreover, having analyzed the resin by ¹H-NMR, a clear peak corresponding to 1-ethoxyethoxy group was observed. and the proportion of the number of 1-ethoxyethoxy groups relative to the number of benzene rings was 40.8%. Accordingly, this resin is one in which the hydroxyl group of the copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate has been partially 1-ethoxyethyl etherified. This resin will be referred to as Resin A.

SYNTHESIS EXAMPLE 2

Production of Another Partially 1-ethoxyethylated hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Methacrylate Copolymer

Except that the quantity of the solution constituted of propylene glycol monomethyl ether acetate and the copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate dissolved therein after distillation under reduced pressure was adjusted so as to be 178.63 g, and that the amount of charge of ethyl vinyl ether was 4.27 g (0.06 mol), the procedure of (3) of Synthesis Example 1 was repeated. The solid concentration of the resin solution thus obtained was 21.5%, and the analysis of this resin by ¹H-NMR revealed that the percentage of the number of 1-ethoxyethoxy groups relative to the number of benzene rings was 15.0%. This resin will be referred to as Resin B.

SYNTHESIS EXAMPLE 3

Production of Partially 1-ethoxyethylated Polyhydroxystyrene

40 g (333 mmol on p-hydroxystyrene unit basis) poly(p-hydroxystyrene) (tradename "VP-15000") manufactured by Nippon Soda Co., Ltd. and 47 mg (0.25 mmol) of p-toluenesulfonic monohydrate were charged to a 1 liter eggplant-shape flask and dissolved in 720 g of propylene glycol monomethyl ether acetate. This solution was distilled under reduced pressure under conditions of a temperature of 60° C. and a pressure of not higher than 10 Torr for azeotropic dehydration. The quantity of the solution after distillation was 337 g. This solution was transferred to a 500 ml four-neck flask which had been nitrogen gas-exchanged. 12.0 g (166 mmol) of ethyl vinyl ether was added thereto dropwise, and the resulting solution was reacted at 25° C. for 5 hours. To this reaction solution were added 62.3 g of propylene glycol monomethyl ether acetate and 320 g of methyl isobutyl ketone, and 240 ml of ion exchange water was further added and stirred. Thereafter, the resulting solution was allowed to stand still and its organic layer part was taken out. 240 ml of ion exchange water was added to this organic layer again. The reaction solution was left to stand still after stirring and then washed through liquid separation. After the washing and separation with ion exchange water had been carried out one more time, the organic layer separated from the solution was subjected to

distillation under reduced pressure, whereby water and methyl isobutyl ketone were removed therefrom through azeotropy with propylene glycol monomethyl ether acetate, providing a propylene glycol monomethyl ether acetate solution. The liquid thus obtained is a solution of a resin in which the hydroxyl group of poly(p-hydroxystyrene) has been partially 1-ethoxyethyl etherified. Analysis of this resin by ¹H-NMR revealed that 40% of the hydroxyl groups have been 1-ethoxyethyl etherified. This resin will be referred to as Resin C.

EXAMPLE AND COMPARATIVE EXAMPLE

In Example 1, Resin A was used. A mixed resin of Resin A and Resin B in a ratio of, on a solid basis, 1:1 was employed in Example 2. In Comparative Example C, Resin C was used. Each of these resins was mixed with an acid generating agent, a quencher, and a solvent according to the blending recipe shown below and dissolved. Further, the resulting mixture was filtrated with a filter made of fluororesin having a pore size of 0.2 μm to prepare a resist solution.

Resin (solid content) 10 parts

Acid generating agent: bis(cyclohexylsulfonyl) diazomethane 0.4 part
["DAM-301" manufactured by Midori Kagaku Co., Ltd.]

Quencher: dicyclohexylmethylamine 0.015 part

Solvent: propylene glycol monomethyl ether acetate 50 parts

The quantity of the solvent includes the brought-in portion from the resin solution.

Each of the resist solutions prepared above was applied onto a silicone wafer treated with hexamethyldisilazane (HMDS) by spin coating and then prebaked on direct hot plate at a temperature of 90° C. for 60 seconds to form a resist film having a thickness of 0.72 μm . Using a KrF excimer stepper ["NSR 2205EX12B" NA=0.55 manufactured by Nikon Corp.], the wafers thus provided with a resist film were exposed to light through masks varied in shape and size. Thereafter, on a hot plate, PEB was carried out at a temperature of 100° C. for 60 seconds. Further, paddle development was conducted using a 2.38% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution. The developed patterns were observed using a scanning electron microscope to examine their sensitivity, exposure latitude, and resolution each in such a manner as described below. The results are shown in Table 1.

Film penetration sensitivity: Expressed in terms of minimum exposure dose required to penetrate an open field region of 1 square mm and designated by Eth.

Effective sensitivity: Expressed in terms of minimum exposure dose required to provide a 0.25 μm line-and-space pattern of 1:1 and designated by Eo.

Exposure latitude: Expressed by the value Eo/Eth. The larger the value is, the broader the range between an exposure dose with which a resist is penetrated and the standard exposure dose becomes, inhibiting from resolution failure of a resist. Even if the exposure dose is varied somewhat widely, the size of patterns will be practically constant, indicating its excellent exposure latitude.

Resolution: Expressed in terms of the minimum dimension of a pattern of lines and spaces resolved with an exposure dose of effective sensitivity.

TABLE 1

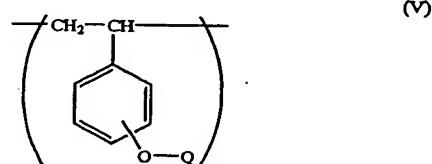
Example	Resin	Sensi-		Exposure latitude	Resolution (μm)
		Eth	Eo		
Example 1	A	15	41	2.7	0.16
Example 2	A/B = 1/1 (Weight ratio)	14	29	2.1	0.20
Comparative example	C	15	29	1.9	0.22

According to the present invention, a resist composition produced using a poly(hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate) resin is improved in exposure latitude and resolution. Moreover, such properties as sensitivity, heat resistance, the ratio of residual thickness, coatability, and dry etching resistance are also maintained good. Thus, through the use of this composition, a fine resist pattern can be formed with high precision.

What is claimed is:

1. A chemical amplification type positive resist composition comprising: a resin which has a hydroxystyrene-based polymerization unit, a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization unit and a polymerization unit having a group unstable toward an acid, and, though insoluble or hardly soluble in an alkali in itself, becomes alkali-soluble after the acid-unstable group has been cleaved by the action of an acid; and an acid generating agent.

2. The composition according to claim 1, wherein the polymerization unit having a group unstable toward an acid is represented by the formula (V):



wherein Q represents a group unstable toward an acid.

3. The composition according to claim 2, wherein the group Q which is unstable toward an acid is tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, or a group represented by the formula (III):



55 where R¹ represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, R² represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl group having 5 to 7 carbon atoms, or R¹ and R² together form a trimethylene or tetramethylene chain.

60 4. The composition according to claim 3, wherein the group Q which is unstable toward an acid is represented by the formula (III), wherein R¹ is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and R² is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl group having 5 to 7 carbon atoms.

65 5. The composition according to any of the claims 1 to 4, wherein the hydroxystyrene-based polymerization units and

US 6,627,381 B1

13

the 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization units account for, in total, 50 mol % or more of the whole resin.

6. The composition according to any of the claims 1 to 5, wherein the hydroxystyrene-based polymerization units and the 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate-based polymerization units are present in a molar ratio within the range of from 99:1 to 80:20.

14

7. The composition according to any of the claims 1 to 6, which comprises, based on the total solid content in the composition, 80 to 99.8% by weight of the resin and 0.1 to 20% by weight of the acid generating agent.

8. The composition according to any of the claims 1 to 7, which further comprises an nitrogen-containing basic organic compound as a quencher.

* * * *

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-227658

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.CI.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-028895

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1999

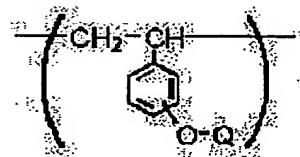
(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
KAMABUCHI AKIRA

(54) CHEMICALLY SENSITIZED POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the chemically sensitized positive resist composition superior in various resist performances, especially further, improved in resolution and exposure latitude.

SOLUTION: This resist composition comprises a resin having polymerization units derived from a hydroxystyrene monomer, those derived from a 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate monomer, and those derived from a monomer having a group instable to acids, and the above resin being insoluble or hardly soluble in alkali but after the above acid-instable groups are decomposed by acids, being solubilized into alkali, and the above composition contains an acid generator. The above polymerization units derived from a monomer having a group instable to acids is represented by formula V in which Q is the acid-instable group, such as 1-alkoxyalkoxyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-227658

(P2000-227658A)

(43)公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51)Int.Cl'

G 03 F 7/039
H 01 L 21/027

識別記号

6 0 1

P I

G 03 F 7/039
H 01 L 21/30

テ-マコト*(参考)

6 0 1 2 H 0 2 5
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-28895

(22)出願日

平成11年2月5日(1999.2.5)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 釜淵 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

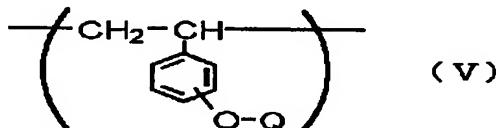
F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC05 AC06
AC08 AD03 BE00 BG00 CB14
CB17 CB41 CB52 CC20

(54)【発明の名称】 化学增幅型ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 レジスト諸性能に優れ、特に解像度及び露光
余裕度が一層改良された化学增幅型のポジ型レジスト組
成物を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシスチレンの重合単位、メタク
リル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及
び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物。酸に不安定な基を持つ重合単位は、例えば、次式(V)

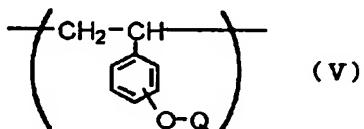


(式中、Qは酸に不安定な基、例えば1-アルコキシア
ルコキシ基を表す)で示されるものであることができる。

【特許請求の範囲】

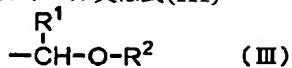
【請求項1】ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)で示される請求項1記載の組成物。

【請求項3】酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-アトキシカルボニル又は式(III)



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキルを表し、R²は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)で示される請求項2記載の組成物。

【請求項4】酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹が炭素数1～4のアルキルであり、R²が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

【請求項5】ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とが、99:1～80:20の範囲のモル比で存在する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80～99.8重量%及び酸発生剤を0.1～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】さらに、含窒素塩基性有機化合物をケンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線(エキシマレーザー等を含む)、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィ

ーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっていく。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理(post exposure bake:以下、PEBと略すことがある)によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

【0003】化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ(ヒドロキシスチレン)系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

【0004】また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を

完成した。

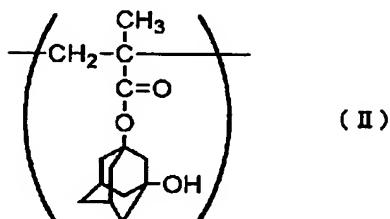
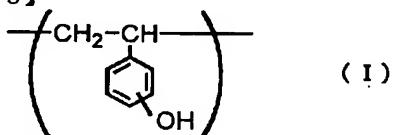
【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位の2種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン部分の二重結合及びメタクリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式(I)及び(II)で表すことができる。

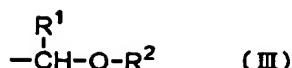
【0009】



【0010】式(I)で示されるヒドロキシスチレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンであるのが一般的である。

【0011】またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキカルボニル、次式(III)

【0012】



【0013】(式中、R¹は炭素数1～4のアルキルを表し、R²は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)で示されるアセタール系の基、次式(IV)

【0014】



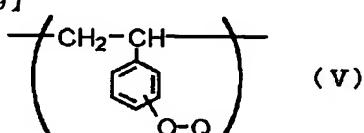
【0015】(式中、R³は炭素数1～4のアルキルを表す)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

【0016】式(III)で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブロキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが含まれ、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブロキシエチル、1-イソブロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルなどが含まれる。

【0017】酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキカルボニルは、通常水酸基に置換し、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシル基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(I)～(II)で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシル基のいずれにも置換し得る。

【0018】K_rFエキシマレーザー露光用レジストの場合、先にも述べたように、酸に不安定な基はヒドロキシスチレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシスチレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式(V)で表すことができる。

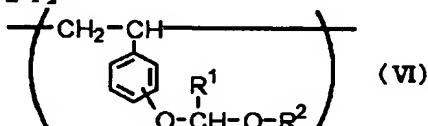
【0019】



【0020】式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の

基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

【0021】

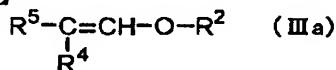


【0022】式中、R¹及びR²は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(I)II)又は式(VI)中のR¹が炭素数1~4のアルキルであり、R²が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

【0023】ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

【0024】次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、次式(IIIa)

【0025】



【0026】(式中、R²は先に定義したとおりであり、R⁴及びR⁵は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0~3であるか、又はR⁵が水素であり、R²とR⁴が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

【0027】一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物

を、ヒドロキシスチレン及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

- 10 【0028】ヒドロキシスチレン又はtert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び/又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適當な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-ブロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。
- 20 【0029】原料モノマーにtert-ブトキシスチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体とすることができます。また、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。
- 30 【0030】本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、ス
- 40
- 50

チレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位のモル比で、通常99:1~80:20の範囲、好ましくは95:5~85:15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

【0031】なお、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシスチレン単位の水酸基とともに、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。

【0032】次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解離することになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが含まれる。具体的には、次のような化合物を挙げができる。

【0033】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0034】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフ

ルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

10 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

20 【0035】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-

30 -メトキシー-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3,

4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブロキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

40 【0036】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル

エチル p-トルエンスルホネート(通称 α -メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスマタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート。

【0037】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタ

ン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタ

ン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタ

ン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタ

ン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、

(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、
【0038】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシ

ンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ

シ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホ

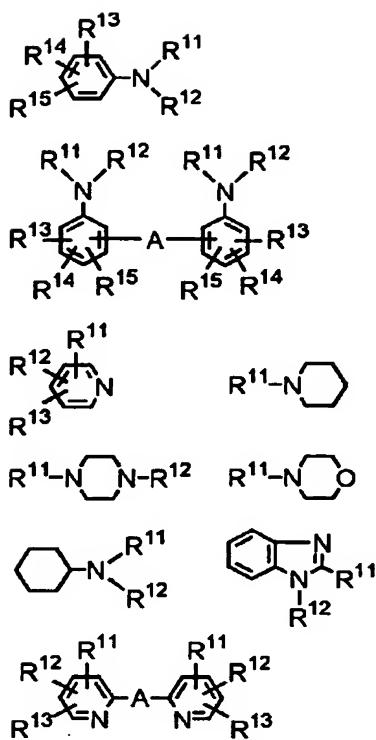
ニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカル

ボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフトルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフトルイミドなど。

【0039】また、一般に化学增幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をケンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、特に含窒素塩基性有機化合物をケンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0040】

10



20

30

40

50

【0041】式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、R¹¹～R¹⁵で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平9-208864号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をケンチャーとすることもできる。

【0042】本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を80～99.8重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。ケンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0043】このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンドルティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分

野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルピン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンのケトン類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0044】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理(P E B)を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量(M_w)及び多分散度(M_w/M_n)は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーセンションクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0046】合成例1：ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(1) tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造
500m1の四つ口フラスコに4-tert-ブトキシスチレン120g(0.68モル)、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル16.74g(0.08モル)、及び2-プロパノール273.49gを入れ、窒素雰囲気下に75℃まで加熱した。別途、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)10.45gを2-プロパノール27.35gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した。そのまま23時間攪拌を続けた後、さらに昇温して8時間還流した。室温に冷却した後、メタノール2,688.2gとイオン交換水1,344.1gの混合液を攪拌しながら、そこへ上記の反応マスを加えた。そのまま3時間攪拌した後、濾過して白色固体を得た。これを減圧乾燥して、4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体134.6gを得た。

【0047】(2) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-

-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

1リットルの四つ口フラスコに、上記(1)で得た4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体120g及び2-プロパノール360gを加えて溶解し、75℃に昇温した。この溶液に、36%塩酸20.77gと2-プロパノール20.77gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で3時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスをアセトン120gとイオン交換水1,200gの混合溶液に加えて、析出した固体を濾取した。この固体を300gのアセトンに溶解し、この溶液を3,600gのイオン交換水に加えて析出した固体を濾取し、アセトンへの溶解からイオン交換水への添加による析出固体の濾取までの操作を合計2回繰り返した。こうして得られた固体を減圧乾燥することにより、先の共重合体におけるtert-ブトキシ基が加水分解で水酸基になった形の、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体86.7gを得た。この共重合体の重量平均分子量は9,800、多分散度は2.19であった。また、¹³C-NMRの結果から、4-ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位のモル比率は90.1:9.9であった。

【0048】(3) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化
1リットルのナス型フラスコに、上記(2)で得た4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体35g(4-ヒドロキシスチレン単位0.24モルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位0.03モルからなる)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gを入れて溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力10Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が249.03gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水した。次に、窒素置换された500m1の四つ口フラスコにこの溶液を移し、p-トルエンスルホン酸一水和物4mg(0.02ミリモル)を加えた後、エチルビニルエーテル8.18g(0.11モル)を滴下し、さらに25℃で3時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水60m1を加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水60m1を加えての攪拌及び分液を5回繰り返した後、有機層を減圧蒸留し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて脱水した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は29.7%であり、また、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の数の割合は40.8%であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-

アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂Aとする。

【0049】合成例2：ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分1-エトキシエチル化物の製造

合成例1の(3)の操作を繰り返すが、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した溶液を減圧蒸留した後の溶剂量が178.63gとなるようにし、エチルビニルエーテルの仕込み量を4.27g(0.06モル)とした。得られた樹脂溶液は固形分濃度21.5%であり、また、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の割合は15.0%であった。この樹脂を樹脂Bとする。

【0050】合成例3：ポリヒドロキシスチレンの部分1-エトキシエチル化物の製造

1リットルのナス型フラスコに、日本曹達(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン)(商品名“VP-15000”)40g(p-ヒドロキシスチレン単位として33.3ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸一水和物47mg(0.25ミリモル)を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gに溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力10Torr以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337gであった。窒素置换された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル12.0g(16.6ミリモル)を滴下した後、25℃で5時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート62.3g及びメチルイソブチルケトン320gを加え、さらにイオン交換水240mlを加えて攪拌した。その後静置し、有機層を取り出した。この有機層に再度240mlのイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化さ

れていた。この樹脂を樹脂Cとする。

【0051】実施例及び比較例

実施例1では樹脂Aを用い、実施例2では樹脂Aと樹脂Bを固形分換算で1:1に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂Cを用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、ケンチャーリー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで通過してレジスト液を調製した。

【0052】

10	樹脂(固形分)	10部
	酸発生剤：ビス(シクロヘキシルホルム)ジアゾメタン [みどり化学(株)製の“DAM-301”]	0.4部
	ケンチャー：ジシクロヘキシルメチルアミン	0.015部
	溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50部
	・溶剤量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。	

【0053】ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピンドルし、次に90℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークを行って、厚さ0.72μmのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、Krfエキシマステッパー[(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55]を用い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表1に示した。

【0054】膜抜け感度：1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これをE_{th}とする。

【0055】実効感度：0.25μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。これをE_oとする。

【0056】露光余裕度：E_o/E_{th}の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついてもほぼ一定のパターン寸法を与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

【0057】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0058】

【表1】

例No.	樹脂	感度		露光余裕度 (μm)	解像度 (μm)
		(mJ/cm ²)	E _{th} E _o		

実施例1 A	15	41	2.7	0.16
--------	----	----	-----	------

15

16

〃 2 A/B=1/1(重量比) 14	29	2.1	0.20
---------------------	----	-----	------

比較例 C	15	29	1.9	0.22
-------	----	----	-----	------

【0059】

【発明の効果】本発明によりポリ(ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル)系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布

性、ドライエッティング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

10

20

30

40

50